

Методи забезпечення криогенних температур в установках збагачення неонгелієвої суміші

В. Л. Бондаренко¹, Ю. М. Симоненко², Д. П. Тишко³✉, Б. О. Пилипенко⁴

¹ Московський державний технічний університет ім. Н.С. Баумана, вул. 2-а Бауманська, 5, Москва, 107005, РФ

^{2,3} Одеська національна академія харчових технологій, вул. Канатна, 112, Одеса, 65039, Україна

⁴ «Кріоін Інжиніринг», Митна площа, 1 А, Одеса, 65026, Україна

ORCID: ¹ <http://orcid.org/0000-0003-1562-7255>; ² <https://orcid.org/0000-0002-7827-0591>;

³ <http://orcid.org/0000-0002-9598-6292>; ⁴ <https://orcid.org/0000-0001-6537-8133>

✉ e-mail: dtishko@cryoin.com

Концентрати неону, гелію, криптону і ксенону здобувають з атмосфери в якості побічних продуктів при переробці в повітродільних установках великих обсягів атмосферного повітря. Основними джерелами неону і гелію в Україні є кисневі цехи металургійних і хімічних комплексів. Сира неонгелієва суміш, містить в собі близько 50% побічних домішок, основною з яких є азот. Зниження кількості домішок в продукті особливо важливо в разі значної віддаленості джерела сировини від ділянки його остаточної переробки. Збагачення неонгелієвої суміші дозволяє знизити транспортні витрати та спростити глибоку адсорбційну очистку, що практикується в технології отримання чистого неону та гелію. У даній статті проведено порівняльний аналіз варіантів забезпечення криогенних температур, що можуть використовуватись в технологіях первинного збагачення неонгелієвої суміші. Серед них: рідкий азот, киплячий в умовах вакууму, ежектор, який працює в сукупності з вакуумом-насосом та як окремий пристрій, безмашинні вихрові апарати, що використовують наявний перепад тиску в ступенях фазового сепаратора. Найбільш поширеним варіантом охолодження фазових сепараторів є розімкнутий холодильний «цикл» з рідким азотом в якості робочої речовини. Однак, температура кипіння азоту при атмосферному тиску не забезпечує бажаної концентрації неону і гелію на виході з апарату. Розглянуто альтернативні способи охолодження сепараторів, які забезпечують пониження температури нижче 68 К. Завдяки цьому досягнуто додаткове збагачення цільових продуктів на виході з фазового сепаратора (дефлегматора).

Ключові слова: криогенна техніка; рідкісні гази; газові суміші; вихровий охолоджувач; вакуум-насос; ежектор.

© The Author(s) 2018. This article is an open access publication

This work is licensed under the Creative Commons Attribution 4.0 International License (CC BY)

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Вступ

Рідкісні гази високої чистоти використовуються в багатьох наукомістких галузях, таких як, лазерні технології, космічна техніка, газова хроматографія, електроніка та медицина.

Первинне збагачення концентратів рідких газів практикують при переробці великої кількості повітря в ректифікаційних установках в кисневих цехах металургійних підприємств. Від ступеня збагачення газових концентратів багато в чому залежить обсяг їх перевезень і економічні показники усього комплексу отримання рідких газів. Зменшення кількості домішок в продукті особливо актуально в разі значної віддаленості джерел сировини від ділянок її остаточної переробки.

Первинна Ne-He-N₂ суміш, містить в собі близько 50% домішок, серед яких переважною є азот. Перед відправкою газових концентратів на переробку вміст азоту в них намагаються знизити до 4...8%. Оскільки по відношенню до цільового продукту азот є висококиплячим компонентом, то для збагачення Ne-He суміші використовують метод конденсаційного очищення. Кількість азоту на виході з дефлегматорів визначається умовами фазового рівноваги. Необхідний рівень збагачення досягається при температурах нижче 78 К і забезпечується відкачкою парів холодоагенту (азоту).

У більшості випадків для цих цілей застосовують надійні і прості в експлуатації водокільцеві вакуум-насоси. Однак продуктивність таких агрегатів при зниженні тиску нижче $P = 0,2$ бар (абсолютний тиск) різко падає. Забезпечення більш сприятливих параметрів в фазових сепараторах можливо за рахунок нетрадиційних прийомів охолодження і комбінованих систем кріостатування [1, 2].

1. Технологія отримання неону і гелію

Процес виробництва Ne та He високої чистоти можна умовно поділити на дві стадії. Перша – отримання первинного концентрату, друга – остаточне збагачення та розділення його на чисті речовини. Типова послідовність вилучення легких інертних газів з атмосферного повітря передбачає ряд послідовних процесів, показаних на рисунку 1.

Початкові етапи отримання неону і гелію починаються ще в процесі ректифікації повітря. Оскільки температури зрідження Ne і He набагато нижчі ніж у кисню та азоту, то вони накопичуються в верхній точці нижньої ректифікаційної колони. Ця газова суміш відводиться для забезпечення сприятливих умов теплопередачі в конденсаторі-випарнику установки розділення повітря.

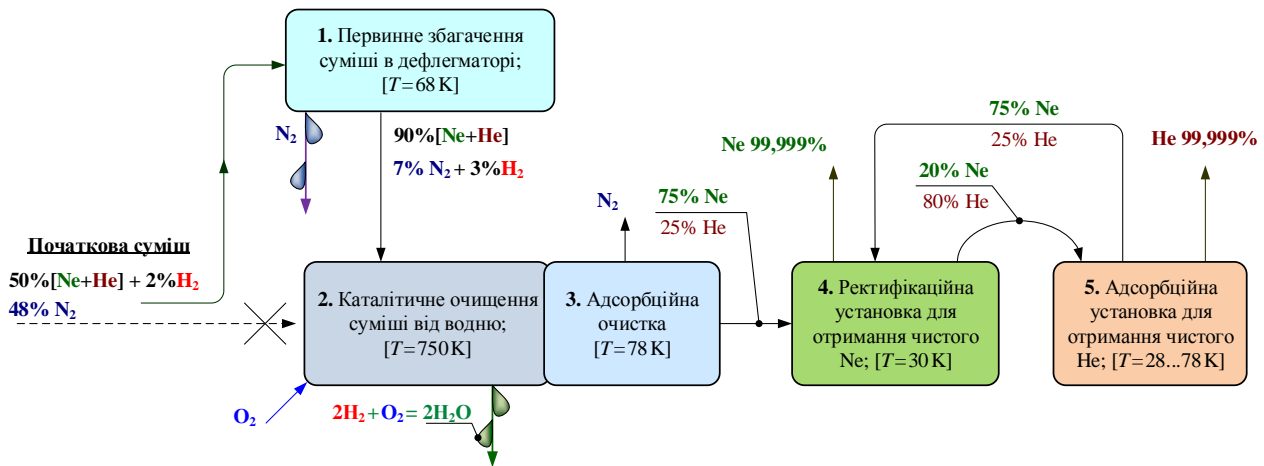


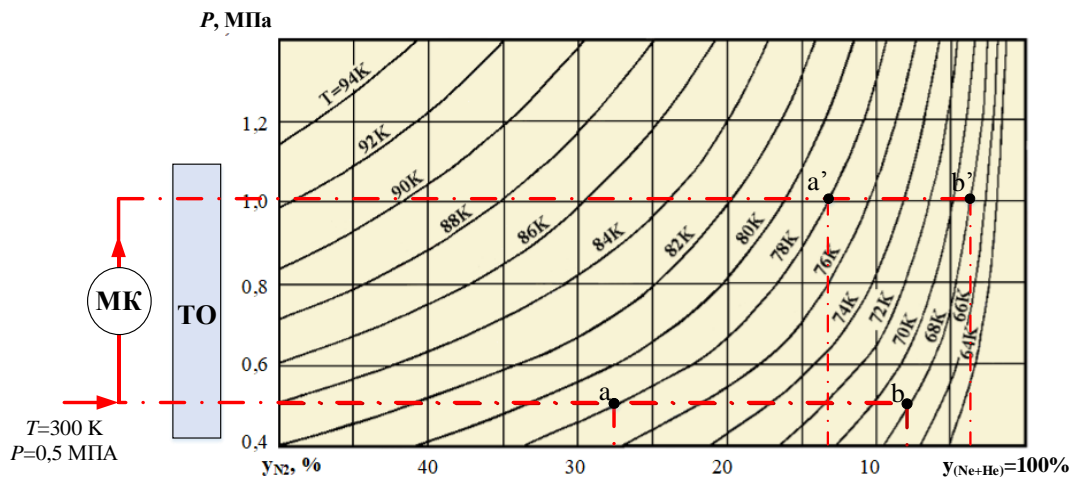
Рисунок 1 – Типова схема переробки неонгелієвої суміші

На стадії попереднього конденсаційного збагачення, вміст азоту в неонгелієвій суміші намагаються знизити до мінімуму, оскільки перевезення бідного концентрату для подальшої переробки економічно не вигідно (див. рис. 1, в блоки 2 ... 5). Умовно, в такому разі практично половина балонів буде заповнена побічними продуктами, які раціонально вилучити з суміші до на газові підприємства. У більшості випадків виробники концентрату обмежені в технічних можливостях і не практикують глибокого збагачення Ne-He-суміші [3].

На рисунку 2 показана P - y діаграма, яка ілюструє процеси конденсаційного збагачення для двох тисків: $P = 0,5$ МПа і $P' = 1,0$ МПа [4]. Перший рівень характерний для дефлегматорів, що працюють в умовах тиску нижньої повітряної ректифікаційної колони. Другий – забезпечується допоміжним компресором МК.

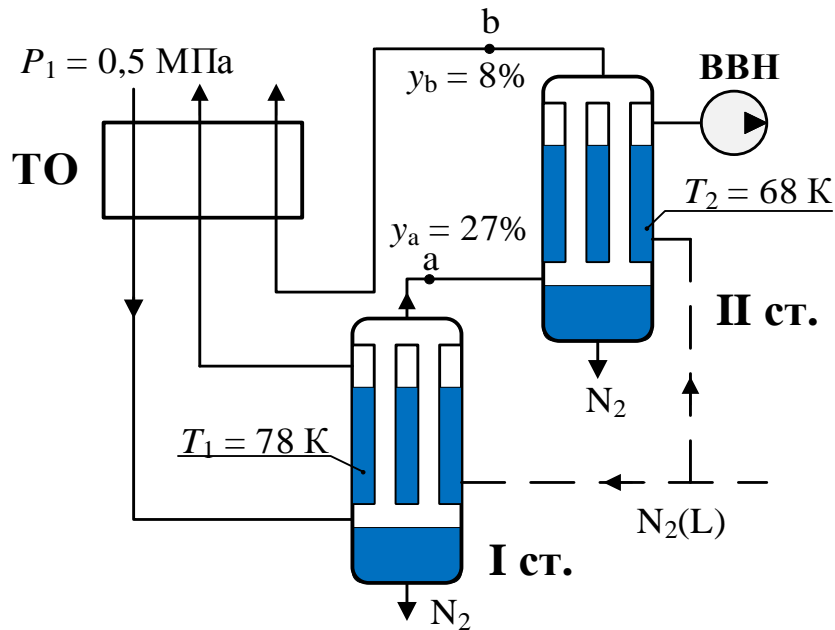
Подальша конденсація азоту із суміші можлива за рахунок зниження температури фазової рівноваги. Необхідний рівень температури досягається в другій ступені дефлегматора за рахунок відкачування парів холодоагенту (рисунок 3). Як впливає з графіків (точки «а» і «b»), для робочого тиску дефлегматора $P = 5$ бар по мірі падіння температури суміші $T_a = 78 \rightarrow T_b = 68$ К зміст N_2 в потоці буде зменшено с $y_{N_2} = 28\%$ до $y_{N_2} = 8\%$.

При підвищенні тиску при цих же температурних умовах можна знизити вміст азоту приблизно вдвічі, до $y_{N_2} = 13,5 \dots 4\%$ (точки «a'» і «b'»). Однак такий тип дефлегматорів не знайшов широкого застосування, оскільки супроводжується значними енергетичними витратами. Для їх роботи потрібно нагріти суміш, стиснути до $P \leq 10 \dots 12$ бар і потім знову охолодити до робочих температур [5].



«а» і «b» – концентрації потоку на виході дефлегматора при $P = 5$ бар;
 «a'» і «b'» – концентрації потоку при $P' = 10$ бар;
 ТО – теплообмінник; МК – мембранний компресор

Рисунок 2 – Ізотерма фазової рівноваги суміші Ne-He-N₂ при $P=5$ бар, $P'=10$ бар



ВВН – водокільцевий вакуумний насос;
ТО – теплообмінник, I і II – перший і другий ступені конденсації азоту

Рисунок 3 – Схема двохступеневого дефлегматора з вакуумом-насосом

2. Резерви зниження температури фазової рівноваги в сепараторах конденсаційного типу

Для отримання прийнятної концентрації азоту в збагаченій суміші потрібно знизити тиск киплячого азоту

до $P_{II} = <0,2$ бар (табл. 1). Таке розрідження здатні забезпечити водокільцеві вакуум-насоси. Однак, як показує аналіз їх витратних характеристик, в цьому інтервалі тисків ефективність відкачування знижується до мінімуму.

Таблиця 1 – Вплив тиску парів киплячого холодоагенту на концентрацію азоту після II-го ступеня дефлегматора (точка b, рис. 3) при недорекуперації $\Delta T = 2$ К і тиску суміші $P = 5$ бар

Тиск киплячого холодоагенту (N_2), P_{II} , бар	1,013; (атмосфера)	0,67	0,51	0,39	0,28	0,21	0,125; (замерзання N_2)
Температура холодоагенту (N_2), К	77,4	74	72	70	68	66	63,15
Температура суміші (N_2), К	79	76	74	72	70	68	65,15
Концентрація азоту в суміші; %	32	22	17	13	10	8	5

Для розширення діапазону ефективної роботи водокільцевого вакуум-насоса запропоновано використовувати додатковий апарат – ежектор [6]. Оскільки тиск змішаного (вихідного) потоку ежектора нижче атмосферного рівня, в якості активного потоку в ньому використовується навколишнє повітря. Як показано на рисунку 4-а пасивним потоком з мінімальним тиском є пари азоту, що відбираються з азотної ванни другого ступеня дефлегматора. При тих же витратах енергії, включення ежектора дозволяє істотно знизити температуру фазової рівноваги в дефлегматорі. Це, в свою чергу, сприяє більш глибокому концентруванню суміші.

У деяких випадках, для відкачування парів азоту з охолоджуваної ванни ежектор може використовуватися в якості єдиного засобу вакуумування. Така потреба виникає при розміщенні устаткування за межами цеху, коли існує загроза замерзання води в комунікаціях на-

соса. Як показано на рисунку 4-б, в цьому випадку змішаний потік викидається в атмосферу, а в якості активного середовища використовується стиснене повітря. Однак слід враховувати, що витрати енергії на виробництво стисненого повітря приблизно в 4 ... 6 разів перевищують витрати енергії на привід водокільцевого насоса.

3. Нетрадиційні системи охолодження дефлегматора

Використання ежекторів лише частково покращує обмежені можливості водокільцевих насосів. Незважаючи на зазначені вище недоліки, такі насоси широко використовуються для зниження тиску кипіння низькотемпературного холодоагенту. У цьому сегменті витрат і тисків у водокільцевих агрегатів практично немає

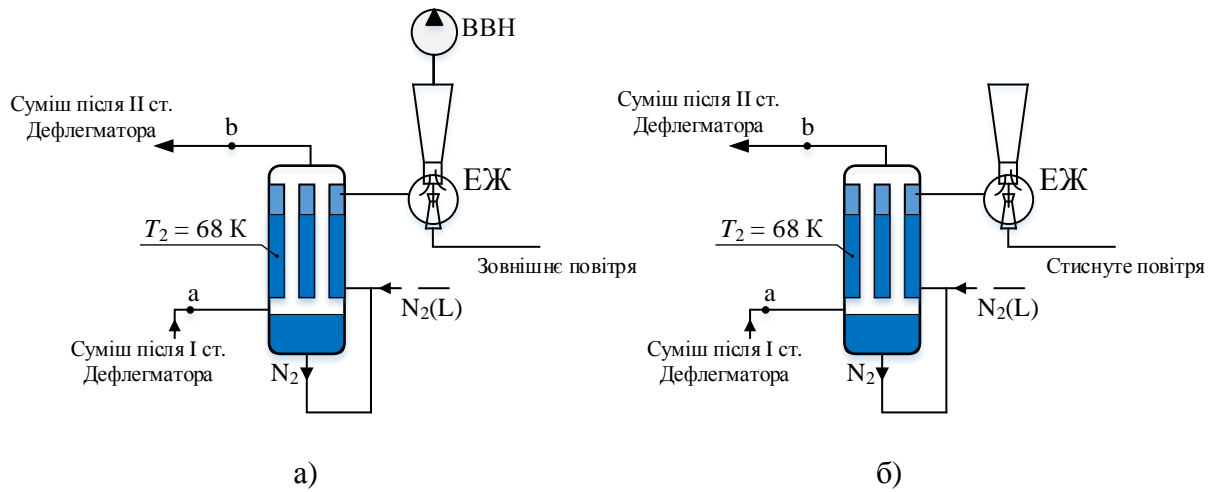
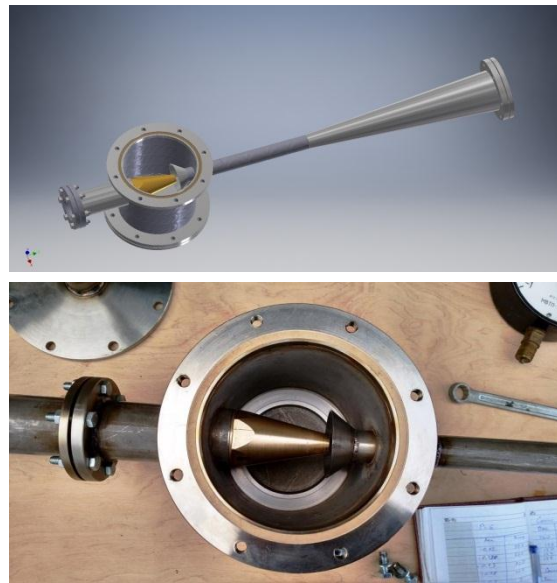
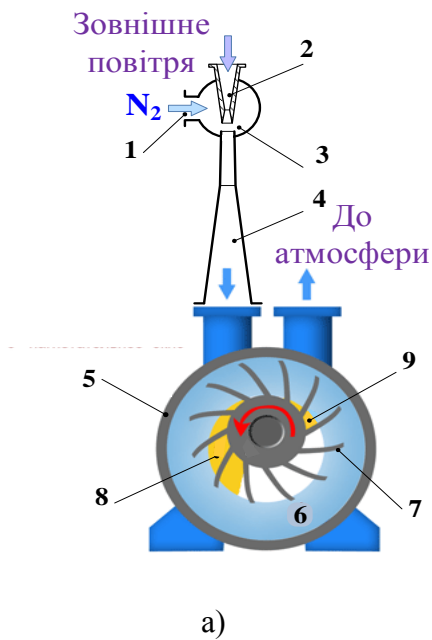


Рисунок 4 – Схема підключення ежекторного ступеня до дефлегматора:

- а) – фрагмент схеми (рис. 3) з ежектором ЕЖ, який використовує в якості активного потоку зовнішнє повітря;
- б) – фрагмент схеми (рис. 3) з ежектором ЕЖ, в якому активним потоком є стиснуте повітря



1 – всмоктувальний патрубок ежектора; 2 – сопло; 3 – камера змішування ; 4 – дифузор на виході з ежектора; 5 – корпус вакуум-насоса; 6 – водяне кільце, сформоване за рахунок відцентрових сил; 7 – робоче колесо, ексцентричне по відношенню до корпусу 5 і водяному кільцю 6; 8 – всмоктувальне вікно; 9 – вихідне вікно насоса

Рисунок 5 – а) Схема комбінованого блоку відкачування пари холодоагенту на основі ежектора і водокільцевого насоса; б) зовнішній вигляд дослідного зразка ежектора

альтернативи. Але в окремих випадках, при потребі глибокого концентрування Ne-He-N₂ суміші можливе застосування додаткового ступеня конденсації на основі газового охолодження. Цей прийом дозволяє впритул наблизитися до температури замерзання азоту (табл. 1) і знизити концентрацію висококиплячих домішок до 4%. Такий рівень очищення виправданий при перевезенні суміші на відстань $L > 1500$ км.

В якості альтернативи вакуум-насосам пропонується використання безмашинних охолоджувачів, зокрема

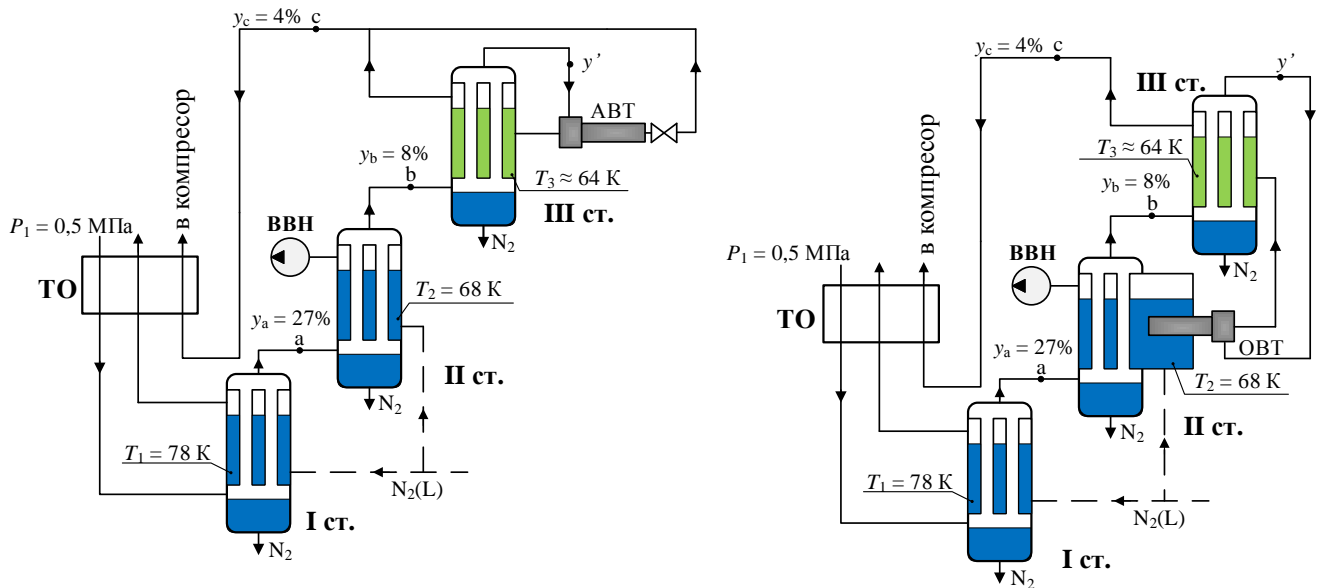
вихрових труб [7]. Важливо відзначити, що додаткове зниження температури суміші і конденсація в ній N₂ не потребують додаткових витрат енергії. Для забезпечення роботи вихрової труби використовується перепад тисків, який зазвичай марно спрацьовується в редукторі на вході до компресора [8].

На рисунку 6-а показаний варіант включення адіабатної вихрової труби (АВТ) в схему дефлегматора. У сопло вихрової труби надходить очищена суміш з мінімальним вмістом азоту ($y_c = 4\%$). Після розширення

оохолоджений потік вихрової труби використовується в ступені III дефлегматора. Потім, змішуючись з «гарячим», направляється через теплообмінник в компресор.

На фрагменті (б) рисунка 6 представлена схема з

оохолоджувальною вихровою трубою ОВТ. В результаті відведення тепла до киплячого азоту у другому ступені, в такому пристрої знижується температура усього потоку суміші [9].



Позначення апаратів, точки «а», «б» і номери ступенів відповідають рисунку 2. АВТ – адіабатна вихрова труба; ОВТ – вихрова труба з охолодженням камери і відведенням тепла в азотну ванну ступеня II

Рисунк 6 – Схеми дефлегматора, у якого додаткова ступінь (III) оохолоджується за допомогою вихрових труб

Висновки

Розглянуто три способи кріостатування об'єктів в інтервалі температур між нормальною точкою кипіння і потрійною точкою азоту. Такі рівні температур використовуються, зокрема, для забезпечення систем попереднього очищення Ne-Ne-N₂ суміші методом конденсації. При поділі атмосферного повітря така суміш утворюється у вигляді побічного продукту нижньої колони і містить, крім Ne-Ne, від 50 до 90% азоту. Транспортування бідних газових концентратів для подальшої переробки не завжди є рентабельним. В окремому апараті (дефлегматорі) можна створити умови фазового рівноваги, більш сприятливі, ніж в ректифікаційній колоні. За рахунок зниження температури $T \rightarrow 64\text{K}$ і підвищенні тиску до $P = 1,0\text{ МПа}$ концентрація азоту в потрійній суміші може бути зменшена до кількох відсотків, але такий спосіб потребує додаткових фінансових затрат [10]. Для відведення тепла конденсації азоту, що виділяється з суміші Ne-Ne-N₂, зазвичай використовують рідкий азот, киплячий під вакуумом. Покращити ефективність фазових сепараторів можна за допомогою ежекторного ступеню та безмашинних вихрових кріогенераторів.

Результати досліджень використані при модернізації блоків очищення інертних газів [7]. Зниження кількості азоту в Ne-Ne концентраті сприяє зменшенню транспортних витрат при перевезенні продукту. Крім цього, були забезпечені сприятливі умови експлуатації адсор-

бційних систем, що використовуються на наступних стадіях очищення неонгелієвої суміші [1].

Література

1. Arkharov A.M., Bondarenko V.L. et al. Optimisation of the System for Neon-Helium Mixture Purification. Proc. 6 Int. Conf. Cryogenics'2000, Praha, p. 169-173.
2. Бондаренко В.Л., Симоненко Ю.М. Криогенные технологии извлечения редких газов. Одесса: Астропринт, 2013. – 332 с.
3. Техничко-економическое обоснование степени предварительной очистки Ne-He-смеси / В.Л. Бондаренко, Ю.М. Симоненко, О.В. Дьяченко и др. // Технические газы. – 2001. – № 1; 2. – С. 20-23.
4. Головки Г.А. Установки для производства инертных газов. / Г.А. Головки. – Л.: Машиностроение, Ленингр. отд. – 1974. – 383 с.
5. Дьяченко Т.В. Улучшение технико-экономических показателей установок с аппаратом первичного концентрирования неонгелиевой смеси. Технические газы. – 2015. – №2.
6. Архаров А.М., Буткевич И.К. и др. Машины низкотемпературной техники. Криогенные машины и инструменты – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2011. – 582 с.
7. Меркулов А.П. Вихревой эффект и его применение в технике / А.П. Меркулов – М: Машиностроение, 1969. – 182 с.

8. Бондаренко В.Л. Безмашинные криогенераторы в технологиях получения редких газов / В.Л. Бондаренко, Ю.М. Симоненко, Н.П. Лосяков // Наукові праці. – Одеса: ОНАПТ. – Вип. 35. – Т. 1. – С. 200-205.
9. Arkharov A.M., Bondarenko V.L., and others. The cooling effect at the wave adiabatic gas expansion. News

Academy of Sciences USSR. Power engineering and transport, 1981, № 2, pp. 139-142.

10. Arkharov A.M., Bondarenko V.L., Simonenko Yu.M. Increasing of separator efficiency of neon-helium mixture by using the unmachine devices, Cryogenics'98, Praha, 1998, pp.70-73.

Отримана в редакції 12.07.2018, прийнята до друку 04.09.2018

Methods of providing cryogenic temperatures in enrichment units of the neon-helium mixture

V. L. Bondarenko¹, Iu. M. Symonenko², D. P. Tyshko³, B. O. Pylypenko⁴

¹ Moscow State Technical University, ul. Baumanskaya 2-ya, 5, Moscow, 107005, Russian Federation

^{2,3} Odessa National Academy of Food Technologies, 112 Kanatna str., Odessa, 65039, Ukraine

⁴ Cryoin Engineering, LTD, Mytna sqr., 1A, Odessa, 65000, Ukraine

Neon, helium, krypton and xenon concentrates are extracted from atmosphere air as secondary products during the processing of large volume of atmospheric air in an air separation units (ASU). Oxygen workshops of metallurgical and chemical complexes are the main sources of neon and helium in Ukraine. Raw neon-helium mixture, which obtained in rectification units, contains near 50% by-products, the main of which is nitrogen. The reduction of impurities in the product is especially important when sources of raw materials are far away from the final processing plants. In addition to reducing shipping costs, the neon-helium mixture enrichment can greatly simplify deep adsorption purification, practiced in the pure neon and helium obtaining technology. In this paper a comparative analysis of the options for providing cryogenic temperatures that can be used in the technologies of primary enrichment of the neon-helium mixture is carried out. Among them: boiling of liquid nitrogen under vacuum, an ejector operating in a heap with the vacuum pump and as the separate apparatus, vortex tubes used the pressure drops between the steps of the phase separator. The most common variant of phase separators cooling, which are used for neon-helium mixture condensation enrichment involves the open refrigeration cycle with liquid nitrogen as a working substance. However, the temperature of boiling nitrogen at atmospheric pressure does not provide the neon-helium goal concentration at the output of the unit. The alternative methods of the separators cooling, which provide lowering the temperature below 68 K, are considered. This resulted in the additional enrichment of the target products at the output of the phase separator (reflux condenser).

Key words: cryogenic technique; rare gases; inert gas mixture; vortex tube; vacuum pump; ejector.

References

1. Arkharov A.M., Bondarenko V.L. et al. (2000) Optimisation of the System for Neon-Helium Mixture Purification. Proc. 6 Int. Conf. Cryogenics'2000, Praha, p. 169-173.
2. Bondarenko V.L., Simonenko Yu.M. (2013) *Kriogenyie tekhnologii izvlecheniia redkikh gazov*. Odessa: Astroprint, 332 p.
3. Bondarenko V.L., Simonenko Yu.M., Dyachenko O.V. i dr. (2001) Tehniko-ekonomicheskoe obosnovanie stepeni pred-varitel'noy ochistki Ne-He-smesi. *Tekhnicheskie gazy*, 1-2, 20-23. (in Russian)
4. Golovko G.A. (1974) Ustanovki dlia proizvodstva inertnykh gazov. L: Mashinostroenie, Leningr. otd. 383 p. (in Russian)
5. Dyachenko T.V. (2015) Uluchshenie tekhniko-ekonomicheskikh pokazatelei ustanovok s apparatom pervichnogo kontsentrirovaniia neonogelievoi smesi. *Tekhnicheskie gazy*, 2, 56-63 DOI: <https://doi.org/10.18198/j.ind.gases.2015.0772> (in Russian)

6. Arharov A.M., Butkevich I.K. i dr. (2011) Mashiny nizko-temperatrunoi tekhniki. Kriogennyie mashiny i instrumenty – M.: Izd-vo MGTU im. N.E. Baumana, 582 p. (in Russian)
7. Merkulov A.P. (1969) Vihrevoi effekt i ego primenenie v tehnikе. – M: Mashinostroenie, 182 p. (in Russian)
8. Bondarenko V.L., Simonenko Yu.M., Losyakov N.P. (2009) Bezmashinnyie kriogeneratory v tekhnologiiakh polucheniia redkikh gazov. *Naukovi pratsi*, 35(1), 200-205. (in Russian)
9. Arkharov A.M., Bondarenko V.L. and others. (1981) The cooling effect at the wave adiabatic gas expansion. News Academy of Sciences USSR. *Power engineering and transport*, No. 2, pp. 139-142.
10. Arkharov A.M., Bondarenko V.L., Simonenko Yu.M. (1998) Increasing of separator efficiency of neon-helium mixture by using the unmachine devices, Cryogenics'98, Praha, pp.70-73.

Received 12 July 2018

Approved 04 September 2018

Available in Internet 30 October 2018